

BATTERY HAVING ROUGHENED ELECTRODE TERMINAL

Patent Number: JP11242953
Publication date: 1999-09-07
Inventor(s): SASAYAMA MASAOKI; NAMIKATA TAKASHI
Applicant(s):: ASAHI CHEM IND CO LTD
Requested Patent: ☐ JP11242953
Application Number: JP19980261555 19980916
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M2/30 ; H01M2/02 ; H01M2/06
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance adhesion between an electrode terminal and an armoring body and improve sealing performance and liquid-leakage resistance significantly by roughening the electrode terminal surface of a battery composed by laminating an outer insulation layer, an intermediate metal foil and the like, and using an armoring body of which thermoplastic resin layer to be bonded to the electrode terminal is surface treated.

SOLUTION: The surface of an electrode terminal is roughened by chemical treatment by means of etching with acid, alkali or the like or mechanical processing by grinding the surface on a whetstone. At least a part of the surface of a thermoplastic resin to be abutted on the electrode terminal is processed by means of discharge, flame, ozone, ionizing active ray, or plasma treatment. The roughened electrode terminal is bonded to a battery cell composed of a positive electrode, a negative electrode and a separator, then the battery cell is covered with an armoring body formed from a layered product material having at least a metal layer, a thermoplastic resin and an insulating resin as constituents. and thereafter, a battery is finally formed by thermally welding and sealing it with the electrode terminal left outside. If corona discharge surface treatment is used, vapor phase treatment can be performed and thereby, productivity is improved.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-242953

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I		
H 0 1 M	2/30	H 0 1 M	2/30	B
	2/02		2/02	K
	2/06		2/06	K
// H 0 1 M	6/16		6/16	C
	10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁)				

(21) 出願番号 特願平10-261555
(22) 出願日 平成10年(1998) 9月16日
(31) 優先権主張番号 特願平9-354970
(32) 優先日 平 9 (1997) 12月24日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000033
旭化成工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号
(72) 発明者 笹山 昌聡
静岡県富士市駿島 2 番地の 1 旭化成工業
株式会社内
(72) 発明者 南方 尚
静岡県富士市駿島 2 番地の 1 旭化成工業
株式会社内

(54) 【発明の名称】 粗化電極端子を有する電池

(57) 【要約】

【課題】 作動安定性ならびに信頼性に優れた電池を提供する。

【解決手段】 最内側が熱可塑性樹脂層である積層体材料を外装体とし、外部と電気的に接続された電極端子を有する非水系電池において、上記熱可塑性樹脂層に接する電極端子表面の一部が粗化されていること、更には上記熱可塑性樹脂層の表面処理がなされている電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 最内側が熱可塑性樹脂層で、その外側に絶縁性樹脂層を有し、それらの間に金属層を有する構成を少なくとも持つ積層体材料を外装体とする、電極端子を有する電池において、上記熱可塑性樹脂層に接する電極端子表面の少なくとも一部が粗化されていることを特徴とする電池。

【請求項2】 最内側が熱可塑性樹脂層で、その外側に絶縁性樹脂層を有し、それらの間に金属層を有する構成を少なくとも持つ積層体材料を外装体とする、電極端子を有する電池において、該電極端子と接する熱可塑性樹脂層表面の少なくとも電極端子と接する部分が、放電処理、火炎処理、オゾン処理、電離活性線処理、プラズマ処理されたことを特徴とする外装体を用いた電池。

【請求項3】 熱可塑性樹脂層表面の少なくとも電極端子と接する部分が、放電処理、火炎処理、オゾン処理、電離活性線処理、プラズマ処理されたことを特徴とする外装体を用いた請求項1記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はフィルム材料を外装体とする、電極端子を有する電池に関する。

【0002】

【従来の技術】携帯機器などの電池応用機器の軽量化、薄型化に伴い、搭載する電池の軽量化、高容量化が図られてきた。例えばリチウム電池は、リチウムの単なる酸化還元電位を利用した高容量の電池として数多く使用されている。従来、これらの電池の外装体には金属板を材料とし、用途に応じて円筒型、角型、コイン型などに成形された容器が用いられてきた。しかしながら金属板を用いた場合は軽量化ならびに形状の自由度において限界がある。これに対し、金属箔と樹脂層を主体とした扁平電池が特開昭60-100362号公報、特開平11-2652号公報に、金属箔と熱可塑性樹脂層からなるラミネートフィルムを用いた固体電解質電池が、特開昭60-49568号公報、特開昭60-65442号公報などに開示されている。この場合、金属箔は外部電極端子を兼ねておらず、ガス遮蔽材として用いられており、熱可塑性樹脂層の間からSUSフィルム等により電極端子を外に取り出している。また、熱可塑性樹脂として、アイオノマー、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが用いられている。

【0003】フィルム状の熱可塑性樹脂層と電極端子の密着性の向上については、特開昭58-206041号公報に電極端子表面に粒状または樹脂状の電着物層を形成する方法が、特開昭60-117542号公報に中空アルミ電極端子を用いて内部を減圧状態でシールすることによりアイオノマー樹脂層との密着性を上げる方法が、実公昭59-21565号公報にはアクリル酸変成ポリエチレンまたはアクリル酸変成ポリプロピレンを熱

可塑性樹脂に用いる方法が開示されている。

【0004】しかしながら、金属箔と熱可塑性樹脂層からなるラミネートフィルムを外装体に用いた電池においては、熱可塑性樹脂層と電極端子の密着性の低さ、および熱可塑性樹脂層と電極端子の境界への電解液のしみ込みなどが原因で、電極端子と熱可塑性樹脂層の融着部分から電解液が漏れし気密性が低下する。また、酸変成樹脂層を用いた場合であっても高温で電解液が漏れし気密性が低下する問題があった。このため電池の安全性、長期性能安定性が低下していた。また、電極端子に電着物を形成した場合も、樹枝状電着物の強度が低いため、粗度が低下し易く熱可塑性樹脂層との接着性の向上は達成されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電極端子と熱可塑性樹脂層の接着性を向上させ、安定性、信頼性の高い電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは電池の軽量化、高容量化の手段として、外側絶縁体層、中間金属箔層と内側熱可塑性樹脂層を有する積層体を外装体とする電池について鋭意検討を進め、電極端子の表面を粗化すること、更に電極端子と接着する熱可塑性樹脂層の表面を放電処理、火炎処理、オゾン処理、電離活性線処理、プラズマ処理された外装体を用いることにより該電極端子と外装体の接着性を高め、密封性、耐漏液性を大幅に向上させる方法を見出し、本発明に至った。

【0007】即ち本発明は、

(1) 最内側が熱可塑性樹脂層で、その外側に絶縁性樹脂層を有し、それらの間に金属層を有する構成を少なくとも持つ積層体材料を外装体とする、電極端子を有する電池において、上記熱可塑性樹脂層に接する電極端子表面の少なくとも一部が粗化されていることを特徴とする電池。

(2) 最内側が熱可塑性樹脂層で、その外側に絶縁性樹脂層を有し、それらの間に金属層を有する構成を少なくとも持つ積層体材料を外装体とする、電極端子を有する電池において、該電極端子と接する熱可塑性樹脂層表面の少なくとも電極端子と接する部分が、放電処理、火炎処理、オゾン処理、電離活性線処理、プラズマ処理されたことを特徴とする外装体を用いた電池。

(3) 熱可塑性樹脂層表面の少なくとも電極端子と接する部分が、放電処理、火炎処理、オゾン処理、電離活性線処理、プラズマ処理されたことを特徴とする外装体を用いた(1)記載の電池。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の電池の外装体は外側に絶縁性樹脂層を、最内側に熱可塑性樹脂層を有し、その間に金属層を有する構成を少なくとも有する積層体からなる。該積層体は3層以上で構成される積層体であり、好ましくは4層以上で前記積層体

の最内側の熱可塑性樹脂層と金属層の間に少なくとも絶縁性樹脂層を有する積層体である。絶縁性樹脂層に用いられる樹脂としては、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート、塩化ビニリデン系ポリマー、芳香族ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、変性ポリフェニルエーテル、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルエーテルケトン、液晶性ポリマー、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール等が挙げられる。熱可塑性樹脂層に用いられる樹脂としては、外側絶縁体層より低融点である樹脂が好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン、アイオノマー樹脂、塩化ビニリデン、ポリエステルコポリマー、ポリエチルビニルアルコール、ポリブチレンテレフタレート等が挙げられる。中間金属箔層に用いられる金属としてはアルミニウム、ステンレス鋼（以下SUSと称する）等が挙げられる。

【0009】積層体を製造する方法として、絶縁性樹脂層、熱可塑性樹脂層、金属箔を用い、押し出しラミネーションまたは、ドライラミネーションによって製造する方法が挙げられるが、特にこの方法に限定されるものではない。外側の絶縁性樹脂層の厚みは、重量と強度から通常、好ましくは、1~50 μ m、更に好ましくは、1~30 μ mである。また、金属層の厚みは重量と水蒸気遮蔽性から、通常好ましくは1~100 μ m、更に好ましくは、9~80 μ mである。また、熱可塑性樹脂層の厚みは、通常好ましくは10~100 μ m、更に好ましくは、20~80 μ mである。

【0010】積層フィルムの例として、ポリエチレンテレフタレート/アルミニウム/ポリプロピレン、ポリビニルアルコール/アルミニウム/ポリエチレン、ポリエチレンナフタレート/アルミニウム/ポリプロピレン、ポリイミド/アルミニウム/ポリプロピレン、芳香族ポリアミド/アルミニウム/エチルビニルアルコール、ポリフェニレンサルファイド/SUS/ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート/SUS/ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート/アルミニウム/ポリエチレンテレフタレート/ポリプロピレン、ポリビニルアルコール/アルミニウム/ポリフェニレンサルファイド/ポリプロピレン、ポリエチレンナフタレート/アルミニウム/ポリイミド/ポリプロピレン、ポリイミド/アルミニウム/ポリイミド/ポリプロピレン、芳香族ポリアミド/アルミニウム/ポリフェニレンサルファイド/エチルビニルアルコール、ポリフェニレンサルファイド/アルミニウム/ポリフェニレンサルファイド/ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート/アルミニウム/ポリフェニレンサルファイド/ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート/SUS/ポリエチレンテレフタレート/ポリプロピレン等が挙げられる。中でも好ましくはポリエチレンテレフタレート/アルミニウム/ポリエチレンテレフタレート/ポリプロピレン、ポリビニルアルコール/アルミニウム/ポリフェ

ニレンサルファイド/ポリプロピレン、ポリエチレンナフタレート/アルミニウム/ポリイミド/ポリプロピレン、ポリイミド/アルミニウム/ポリイミド/ポリプロピレン、芳香族ポリアミド/アルミニウム/ポリフェニレンサルファイド/エチルビニルアルコール、ポリフェニレンサルファイド/アルミニウム/ポリフェニレンサルファイド/ポリプロピレンである。

【0011】電極端子には、材質として銅、アルミニウム、ニッケル、SUS等の金属材料あるいはそれらの複合材料などを用いることができる。電極端子の形状は棒状、平板状、コイル状、メッシュ状などの形態をとりうるが、特にこれらの範囲に限定されるものではなく、電池の形状、材質等により適切な形状をとることが可能である。通常、厚み5~100 μ m、巾2~30mm、好ましくは厚み10~70 μ m、巾5~20mmの平板状のものが用いられる。ただし、電池の大きさ、外装体の材料等により任意の大きさをとることができ、特に上記の範囲にとらわれない。

【0012】本発明において、電極端子は少なくとも熱可塑性樹脂層に接する表面の一部が粗化されていることが有効である。好ましくは、熱可塑性樹脂層に接する表面部分が粗化されていることである。金属表面の粗さの測定方法として、触針式、光波干渉式測定機などが用いられるが、本発明においては平板状の場合、触針式測定機（TENCOR INSTRUMENTS社のalpha-step200）を用い、1.5 \times 4.5cmの試験片を作成してスキャン巾0.4mm、スキャン速度1s/ μ mで3カ所測定し、その平均値を用いた。本発明において粗化されているとは中心線平均粗さ（以下Raと称する）が0.16 μ m以上であること、および/または総インジケータランアウト（以下TIRと称する）が1 μ m以上であることである。好ましくはRaが0.20 μ m以上50 μ m以下、および/またはTIRが1.3 μ m以上50 μ m以下、より好ましくはRaが0.24 μ m以上50 μ m以下、および/またはTIRが1.6 μ m以上50 μ m以下である。また、電極端子が平板状以外の場合も、光波干渉式測定機を用い、JIS B0652-1973に準じて測定することができ、最大中心線平均粗さ（以下Rmaxと称する）が1 μ m以上であることが好ましく、Rmaxが1.2 μ m以上であることがより好ましい。

【0013】電極端子の表面粗化の方法として、化学的処理、機械的処理等が挙げられる。化学的処理として、酸、アルカリまたは他の液によるエッチングが挙げられる。例えば、銅の場合、塩化第二鉄水溶液、硝酸などによるエッチング、アルミニウムの場合は水酸化ナトリウム水溶液、りん酸ナトリウム水溶液などのアルカリ、りん酸水溶液、希硝酸などの酸によるエッチング、ニッケルの場合、塩化第二鉄水溶液、塩化第二銅水溶液などの酸によるエッチング、SUSの場合は硫酸などの還元剤

によるエッチングなどの方法が可能である。また、金属の酸化電位によっては塩化ナトリウム、塩化アンモニウム水溶液などの電解液中での陽極酸化、電解腐食によって表面を粗化することが可能である。銅、アルミニウム、ニッケルなどは容易に表面粗化を行うことができる。

【0014】機械的処理として、やすり、ビニル砥石、ベルトサンダー、スクラッチホイールなどにより金属表面を削る方法が挙げられる。また、その他としてプラズマエッチングなどが挙げられるが、金属表面の粗化方法はこれらに限定されるものではなく、電極端部の材質などに応じて適切な方法をとることが可能である。さらに、レジストを利用すること、あるいは、必要部分のみを直接エッチング液に浸す方法や削る方法により任意の領域を粗化でき、食刻の深さ、形状を整えることが可能である。また、電解金属箔においては、表面がある程度、粗化された状態となっている場合があり、上記粗さの範囲であれば、内側熱可塑性樹脂層との接着性の向上に有効である。

【0015】さらに、粗化された電極端部表面あるいは電極端部と接する熱可塑性樹脂部分に有機ケイ素化合物を用いたシランカップリング剤を塗布することも接着性を向上する上で有用である。以上の方法により粗化処理された電極端部は、正極電極、負極電極、セパレータからなる電池素子に接合した後、該電池素子を金属層と熱可塑性樹脂層と絶縁性樹脂層の構成を少なくとも有する積層体材料からなる外装体で覆った後、電極端部がはみ出した状態で熱融着により封口し、電池を作成する。電極端部の集電体への接合方法には、超音波溶接、抵抗溶接、レーザー溶接等を用いることが可能である、また接合は電池素子を組み立てる前あるいは後のどちらでも可能である。

【0016】本発明の外装体は、熱可塑性樹脂層表面の少なくとも電極端部と接する部分が表面処理されていることを特徴とする。具体的には、放電処理、火炎処理、オゾン処理、電離活性線処理、プラズマ処理されたことを特徴とする。放電処理とは、コロナ放電処理、グロー放電処理のことを言い、電離活性線処理とは、紫外線処理、電子線処理、放射線処理のことを言う。中でもコロナ放電処理は取り扱いが簡単なため好ましい。上記した表面処理を熱可塑性樹脂に施すと、現在のところ理由は不明であるが熱可塑性樹脂と電極端部との接着性が向上し、電解液の漏れ防止に有効となる。また、上記した表面処理方法は、例えばコロナ放電処理ではステンレス電極、アルミ電極等を用いて気相中で処理することができるために外装体の製造工程中に同時処理することも容易となり、工業的な生産性の向上も達成できる。また、外装体作成後、クオーツ電極あるいはセラミックス電極を用いて必要部分にだけ部分的に処理することも可能であり工業的な面からも有効である。

【0017】好ましい接着性を与える表面処理の条件は、表面処理によって熱可塑性樹脂表面に付与される極性官能基による濡れ性の向上を表面張力を指標として表すことが可能である。ここで極性官能基とは、表面処理の条件にもよるが、水酸基、カルボニル基、アミノ基等である。表面張力の測定はJIS-K6768に基づいた濡れ指数標準液を用いて測定することにより行う。電極端部と熱可塑性樹脂との接着性を高めるには表面張力が31dyne/cm以上、好ましくは33dyne/cm以上、より好ましくは36dyne/cm以上である。その他、スコッチテープを用いた剥離試験法でも濡れ性の簡易的な評価が可能である。また、極性官能基の存在を確認するにはESCAやFTIRのATR法、SIMSを用いた分析などによる表面分析によっても可能である。更には、前記表面分析方法を組み合わせること膜の厚み方向の分析も可能である。

【0018】次に本発明で用いる電池素子について説明する。本発明において電極とは、活物質と集電体を含むものからなるが、本発明の非水系電池がリチウムイオン二次電池、あるいはリチウム二次電池の場合、正極の活物質としては、リチウムイオンの電気化学的なドーピング、脱ドーピングが可能な電気化学的な電位の高い物質であり、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、コバルト・ニッケル酸リチウム、リチウムバナジウム複合酸化物、ニオブ酸リチウムなどの遷移金属リチウム複合酸化物、リチウムチタン複合硫化物、リチウムモリブデン複合酸化物、リチウムニオブ複合セレン化物などの金属カルコゲナイド、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセン誘導体、ポリアセチレン、ポリチエニレンビニレン、ポリアリレンビニレン、ジチオール誘導体、ジスルフィド誘導体などの有機化合物、及びこれらの混合体を挙げることができる。正極の集電体として、金属アルミニウム、金属アルミニウム/ポリマー積層体、ステンレス、カーボン、チタンなどを用いることができるが、金属アルミニウムが加工、量産性に好ましい。

【0019】また、負極の活物質として、上記正極に対して電気化学的に低い電位を有する材料を用いる。この例として、金属リチウム、アルミ・リチウム合金、マグネシウム・アルミ・リチウム合金などの金属リチウム合金、AlSb、Mg₂Ge、NiSi₂などの金属間化合物、グラファイト、コークス、低温焼成高分子などの炭素系材料、すず系複合酸化物、シリカ系複合酸化物、酸化チタン、酸化鉄などの金属酸化物のリチウム固溶体、リチウムマンガン窒化物、リチウム鉄窒化物、リチウムコバルト窒化物、リチウムニッケル窒化物、リチウム銅窒化物、リチウムボロンナイトライド、リチウムアルミナイトライド、リチウムシリコンナイトライド等の窒化物などのセラミックスが挙げられる。ただし、リチウムイオンを負極で還元して金属リチウムとして利用する場合

合は、導電性を有する材料であればよいので、上記に限定されない。負極集電体としては、金属銅、ニッケル、銅やニッケルメッキしたポリマー材料、ステンレス、炭素などを用いることができる。このうち金属銅は電気抵抗が低く、リチウムドーピングを受けにくく耐久性に優れるため好ましい。

【0020】電池素子に用いる正極電極及び負極電極は、上記の活物質を所定の形状に加工して電極を構成する。この形態として集電体表面に活物質をバインダーと共に均一な厚みに連続塗布されたシート状のものが挙げられる。この場合、集電体と電極活物質間、および電極活物質間同士の電気抵抗を低減するため、カーボン、金属などの導電剤を添加して活物質層の電気抵抗を低減することが好ましい。

【0021】セパレータはイオン伝導度として $10^{-6}\text{S}/\text{cm}$ 以上であることが好ましく、更に好ましくは $10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ 以上である。セパレータにはポリオレフィンなどの多孔質膜材料に電解液を含浸した材料、イオン伝導性ゲル材料、イオン伝導性固体電解質材料を用いることができる。この内、イオン伝導性ゲル材料は電極との密着性に優れ、上記電極と積層して一体化の加工を経て高いイオン伝導度を有する。また、イオン伝導性固体電解質材料や電解液を含浸した多孔質膜材料の表面に更にイオン伝導性ゲル材料を積層、含浸させた材料も利用できる。イオン伝導性ゲル材料として、例えばポリマーマトリックスに電解液を保持させたポリマーゲルが挙げられるがフレキシブルであり、電極との密着化ができるため好ましい。

【0022】このポリマーマトリックス材料として、例えば、ポリフッ化ビニリデンやフッ化ビニリデン共重合体およびこれらの混合体、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンオキサイドなどが挙げられる。ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン共重合体は電気化学的に安定な領域が広く、高強度であるため、電池に利用する場合、加工性、電池性能に優れることから好ましい。ポリマーマトリックスの構造として、バルク、多孔質構造、発泡体構造、粉末焼結体、粉末圧縮体などの成形体に電解液を含浸した形態、ポリマーと電解液を溶媒や加熱溶融によって均一化した後、所定の形状に成形した形態が用いられる。

【0023】電解液としては、本発明の電池がリチウムイオン電池あるいはリチウム電池の場合、リチウム塩を有機溶媒に溶解した溶液が用いられる。このリチウム塩としては、フッ化ホウ酸リチウム、フッ化リン酸リチウム、過塩素酸リチウム、フッ化ヒ素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホンイミドリチウム、パーフルオロブタンスルホン酸リチウムなどのリチウム塩、これらの混合物、複数の塩を混合した熔融塩が用いられる。この熔融塩の場

合、室温で液状のものもあり、必ずしも電解液溶媒が含まれなくても利用可能である。また、電解液溶媒として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネート化合物、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル化合物、 γ -ブチロラクトン、プロピオラクトン、酢酸メチルなどのエステル化合物、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル化合物、スルホラン、ホスファゼンなどの化合物などの単体、混合物、前記のポリマーマトリックスの液状オリゴマーやオリゴマーと溶媒との混合物などが用いられる。

【0024】セパレータと電極の積層前に、上記の電解液や電解液にポリマーマトリックス材料を溶解、分散した溶液やスラリー、電解液溶媒を前記の電極活物質表面に塗布、含浸させて電極とセパレータの密着性や電極活物質層のイオン移動を向上させることができる。また、電極とセパレータを積層後、電解液、ポリマーマトリックス材料を溶解あるいは分散した電解液、スラリー、電解液溶媒を含浸させることもできる。以上、本発明の電池は軽量性、電池性能安定性、信頼性に優れ、工業上好ましい。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明の電池について実施例に基づいて説明する。なお、表面の粗さはTENCO INSTRUMENTS社のalphastep 200で $1.5 \times 4.5\text{cm}$ の試験片で測定した。また、熱可塑性樹脂層の表面処理の程度は、JIS K6768に基づいて表面張力により評価した。

【0026】

【実施例1】ポリエチレンテレフタレート/アルミニウム/ポリエチレンテレフタレート/ポリプロピレン(PET/Al/PET/PP)の順番に積層された積層体材料からポリプロピレンが内側になるように $3 \times 16\text{cm}$ の袋状の外装体を作製した。ポリエチレンテレフタレートはアイ・シー・アイジャパン社製(メリネックスS、厚み $12\mu\text{m}$)、ポリプロピレンフィルムは二村化学工業(株)社製(コロナ放電処理は施されていない太閤FC、厚み $40\mu\text{m}$)を用いた。和光純薬工業(株)社製濡れ指数標準液を用いてポリプロピレンフィルムの表面張力を測定したところ測定可能域より低く $31\text{dyne}/\text{cm}$ 未満であった。袋の中に電解液(1.5M の LiBF_4 /エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトンの $1:1:2$ 混合溶液) 8ml を入れ、該袋のシール部の一部に表1に記載の全体が粗化されている銅箔(古河サーキットホイル社製GL-MP、長さ 5cm 、巾 10mm 、厚さ $35\mu\text{m}$)、酸によりエッチングされ粗化されたアルミニウム箔(長さ 5cm 、巾 10mm 、厚さ $50\mu\text{m}$)をそれぞれ挟み、 18

0℃、6秒、巾5mmでシールした。袋をシール後、金属箔部分を下側にして室温で1週間放置した。金属箔とフィルムのシール部から液が漏れるかどうかを目視観察することにより、漏液性を評価したところ液漏れは観察されなかった。

【0027】

【実施例2】漏液性を100℃、1週間で評価する以外は実施例1と同様に行ったところ、液漏れは観察されなかった。

【0028】

【実施例3】延伸ナイロン／アルミニウム／鎖状低密度ポリエチレン（L-LDPE）の順番に積層された積層体材料からL-LDPEが内側になるように3×16cmの袋状の外装体を作製した。延伸ナイロンフィルムは出光石油化学（株）社製（ユニロン、厚み15μm）、L-LDPEフィルムは出光石油化学（株）社製（LS-700C、厚み50μm）を用いた。和光純薬工業（株）社製濡れ指数標準液を用いてL-LDPEフィルムの表面張力を測定したところ31dyne/cmであった。この外装体を用いる以外は実施例1と同様にしてシールした袋を作成し100℃で1週間放置して漏液性を評価したところ、液漏れは観察されなかった。

【0029】

【実施例4】ポリエチレンテレフタレート／アルミニウム／ポリエチレンテレフタレート／ポリプロピレンの順番に積層された積層体材料をポリプロピレンが内側になるように3×16cmの袋状の外装体を作製した。ポリエチレンテレフタレートはアイ・シー・アイジャパン社製（メリネックスS、厚み12μm）、ポリプロピレンフィルムは東セロ（株）社製（コロナ放電処理を施してあるトーセロCP、厚み40μm）を用いた。また、和光純薬工業（株）社製濡れ指数標準液を用いてポリプロピレンフィルムのコロナ放電処理面の表面張力を測定したところ36dyne/cmであった。該袋の中に電解液（1.5MのLiBF₄/エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトンの1:1:2混合溶液）8mlを入れ、袋のシール部の一部に表1に記載の片面が腐食処理されている電解ニッケル箔（ニーフテック（株）社製、NiF-MT、長さ5cm、巾10mm、厚み25μm、腐食処理面側粗さ：Ra=1.633μm、TIR=10.08μm、腐食処理されていない面の粗さ：Ra=0.333μm、TIR=1.925μm）、全体がアルカリでエッチングされて粗化されているアルミ箔（長さ5cm、巾10mm、厚み50μm）を挟み、180℃、6秒、巾5mmでシールした。袋をシール後、金属箔部分を下側にして室温で1週間放置して漏液性を評価したところ液漏れは観察されなかった。

【0030】

【実施例5】実施例4と同様の積層体材料を用いポリ

ロピレンフィルムのコロナ放電処理を施された面が袋の内側となるように、3×16cmの袋状の外装体を作製した。和光純薬工業（株）社製濡れ指数標準液を用いてポリプロピレンフィルムのコロナ放電処理面の表面張力を測定したところ36dyne/cmであった。袋の中に電解液（1.5MのLiBF₄/エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトンの1:1:2混合溶液）8mlを入れ、該袋のシール部の一部に表1に記載の硬質アルミ箔（長さ5cm、巾10mm、厚み50μm）、圧延銅箔（長さ5cm、巾10mm、厚み30μm）を挟み、180℃、6秒、巾5mmでシールした。金属箔部分を下側にして室温で1週間放置して漏液性を評価したところ液漏れは観察されなかった。

【0031】

【実施例6】コバルト酸リチウム（平均粒径10μm）の粉末、カーボンブラック、およびバインダーとしてのポリビニリデンフルオライドを、コバルト酸リチウム、カーボンブラック、ポリビニリデンフルオライド（乾燥重量）の合計重量に対してそれぞれ85重量%、8重量%、7重量%となるよう、ポリビニリデンフルオライドの5重量%N-メチルピロリドン溶液に分散し、得られたスラリーを厚み15μmのアルミニウムシート上にドクターブレード法により塗布乾燥後、加熱プレスして膜厚115μmの正極電極を作製した。一方、平均粒径12μmのニードルコークス粉末にポリビニリデンフルオライドの5重量%N-メチルピロリドン溶液を均一混合してスラリーをえた。ニードルコークス、ポリマーの乾燥混合重量費はそれぞれ92重量%、8重量%であった。該スラリーを厚み12μmの金属銅シート上にドクターブレード法により塗布乾燥後、加熱プレスして膜厚125μmの負極電極を作製した。

【0032】次に正極電極を6×50cm、該負極電極を6.5×51cmに切り出し7×54cmのポリエチレンセパレータ（旭化成工業（株）社製、U-2）とセパレータを介して電極の活物質面が対向するように積層し、1.5MのLiBF₄/エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトンの1:1:2混合溶液に浸漬し電解液を含浸させた。続いて正極電極には長さ5cm、幅10mm、厚み50μmの全体が粗化されたアルミ箔（Ra=0.345μm、TIR=2.785μm）を、負極電極には長さ5cm、幅10mm、厚み35μmの全体が粗化された銅箔（Ra=1.125μm、TIR=6.517μm）をそれぞれ、集電体との接合部を端から長さ1cmとなるように該集電体の短切片側に超音波溶接により接合した。該積層体を5つ折りに折り畳み、実施例1で用いたPET/Al/PET/PPからなる積層体材料よりポリプロピレンが内側になるように作製した8×13cmの袋状の外装体に入れた。電極端子がはみ出した状態で袋の口を

シール巾7mm、180℃、6秒加熱することにより封口した。口の端部はカプトン粘着テープ（寺岡製作所社製）で絶縁した。電池充放電特性測定装置（北斗電工（株）製 HJ-101SM6H）を用いて充放電を行ったところ、得られた電池の放電容量は900mAh（充電条件：4.2V、300mA、8時間、放電条件：2.7Vカットオフ、300mA）であった。また、室温で1ヶ月静置しても漏液はみられなかった。

【0033】

【実施例7】95℃、48時間静置して評価する以外は実施例6と同様に行ったところ、シール部からの液漏れは観察されなかった。

【0034】

【実施例8】コバルト酸リチウム（平均粒径10μm）の粉末、アセチレンブラック、およびバインダーとしてのポリビニリデンフルオライドを、コバルト酸リチウム、カーボンブラック、ポリビニリデンフルオライドをそれぞれ100重量部、3重量部、3重量部をN-メチルピロリドンに分散し、得られたスラリーを厚み15μmのアルミニウムシート上に塗布乾燥後、加熱プレスして厚み110μmの正極電極を作製した。これを幅29mm、長さ110mmに切断後、長さ方向に幅10mmで電極活物質層を剥離してアルミニウム金属箔を露出させた。

【0035】一方、平均粒径10μmのグラファイトMCMB（大阪ガス製）100重量部、スチレンブタジエンラテックスの水分散スラリーを固形分換算で2重量部、およびカルボキシメチルセルロース0.8重量部を溶解した水溶液を混ぜ合わせて得られた水に均一分散したスラリーを厚み12μmの金属銅シート上に塗布乾燥後、加熱プレスして厚み85μmの負極電極を作製した。これを幅30mm、長さ110mmに切断後、長さ方向に幅9mmで電極活物質層を剥離して銅金属箔を露出させた。

【0036】セパレータは以下の方法により作製した。ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン共重合体樹脂（ヘキサフルオロプロピレン含量3重量%、エルファトケム社製 商品名カイナール2850）を押出ダイ温度230℃の押出成形機（日本東芝機械（株）製）を用いた加熱押し出し成形によって、膜厚150μmのシートに成形した。得られたシートに照射量10Mradで電子線照射を行って架橋反応を行った、次いで60℃で真空乾燥して生成したHFガスを除去した。該シートに更に電子線を照射（照射量15Mrad）し、ついで密閉容器内でフロンHFC134aと水の混合物（重量比99/1）を、70℃、2.0kg/cm²の条件下で24時間含浸させた（含液量：6.5重量%）後取出して、ただちに加熱炉にて10秒間180℃に加熱して、厚み270μmの白色発泡体（発泡倍率8倍）を得た。930型空気比較式比重計（東芝ベックマン社製）によ

り測定した、独立気泡の発泡体全体に対する体積分率は87容量%であった。該発泡体を、1MのLiBF₄/エチレンカーボネート、g-ブチロラクトンの1:1混合溶液に入れ、100℃で2時間含浸・膨潤させて、ゲル電解質材料を作製した。膨潤後の厚み350μmであった。該ゲル電解質材料を幅32mm、長さ102mmに切断し、セパレータとした。

【0037】次に正極電極および負極電極の活物質が塗布された面が対向するように重ねあわせ、露出させたアルミおよび銅の集電体が重ね合わせた時の互いに対向する辺の反対側に位置するようにセパレータを介して積層し、加熱プレス（温度100℃、圧力3kg/cm²）して積層一体化させた。同様に8組の積層体を作製した。これら8組の積層体を、同極同士が対向するように、露出させた集電体が銅同士、アルミ同士が同方向に配置されるように重ね合わせた後、露出させた集電体をそれぞれ超音波溶接して電池素子を作製した。さらに塗膜を剥離して露出させた集電体に、負極側には長さ5cm、巾10mm、厚み35μmの全体が粗化された銅箔（古河サーキットホイール社製GL-MP、Ra=1.125μm、TIR=6.517μm）、正極側は長さ5cm、巾10mm、厚み50μmのアルカリ処理して全体を粗化したアルミ箔（Ra=0.245μm、TIR=1.670μm）を用い、集電体との接合部を端から長さ7mmとなるように超音波溶接により接合した。

【0038】実施例1で用いたPET/Al/PET/PPからなる積層体材料よりポリプロピレンが内側になるように作製した4×11cmの筒状の外装体に入れた。電極端子がはみ出た状態で筒の口をシール巾7mm、180℃、6秒加熱することによりシールした。口の端部はカプトン粘着テープ（寺岡製作所社製）で絶縁した。電池充放電特性測定装置（北斗電工（株）製 HJ-101SM6）を用いて充放電を行ったところ、得られた電池の放電容量は732mAhであった。（充電条件：4.2V、250mA、8時間、放電条件：3.0Vカットオフ、250mA）また、室温で1ヶ月静置しても漏液はみられなかった。

【0039】

【実施例9】ポリイミド/アルミニウム/ポリフェニレンサルファイド/ポリプロピレンの順番に積層した積層体材料を作製した。ポリイミドフィルムは東レ・デュボン社製（カプトン、厚み12μm）、ポリフェニレンサルファイドフィルムは東レ社製（トレリナ、厚み12μm）、ポリプロピレンフィルムは二村化学工業（株）社製（コロナ放電処理は施されていない太間FC、厚み60μm）を用いた。作製したフィルムのポリプロピレン面を春日電機（株）社製クオーツ電極を用いてコロナ放電処理し、ACC Dyne Test液による濡れ性試験で表面張力が55dyne/cmとなるようにした。該積層体材料を用いてコロナ放電処理した面が内側

に向くように袋状の外装体を作製し、実施例8と同様にして電池を作製した。室温での1ヶ月静置、95℃で48時間静置しても漏液はみられなかった。

[0040]

【比較例1】表1に記載した圧延銅箔（長さ5cm、巾10mm、厚み30μm）、硬質アルミニウム箔（長さ5cm、巾10mm、厚み50μm）を用いる以外は、実施例1と同様にして漏液性の評価をしたところ、評価開始直後に液漏れが観察された。

[0041]

【比較例2】表1に記載した圧延銅箔（長さ5cm、巾10mm、厚み30μm）、硬質アルミニウム箔（長さ5cm、巾10mm、厚み50μm）を用いる以外は、実施例3と同様にして漏液性を評価をしたところ、液漏れが観察された。

[0042]

【比較例3】表1に記載したニッケルメッキ銅箔（長さ5cm、巾10mm、厚み50μm）を用いる以外は実

施例4と同様にして漏液性を評価したところ、液漏れが観察された。

[0043]

【比較例4】電極端子として負極側に圧延銅箔（長さ5cm、巾10mm、厚み30μm、Ra=0.072μm、TIR=0.907μm）、正極側に硬質アルミニウム箔（長さ5cm、巾10mm、厚み30μm、Ra=0.158μm、TIR=0.725μm）を用いた以外は実施例6と同様に行って作製した電池を、充放電特性測定装置（北斗電工（株）製 HJ101SM6）を用いて充放電を行ったところ、得られた電池の放電は容量は230mAh（充電条件：4.2V、300mA、8時間、放電条件：2.7Vカットオフ、300mA）であり、しかも、電極端子取り出し部より液漏れが観察された。

[0044]

【表1】

	電極端子	Ra μm	TIR μm	表面張力 dyne/cm	試験温度	液漏れ 7日後
実施例1	粗化銅箔	1.125	6.517	<31	室温	しない
	粗化アルミ箔	0.345	2.785	<31	室温	しない
	粗化アルミ箔	1.370	10.112	<31	室温	しない
実施例2	粗化銅箔	1.125	6.517	<31	100℃	しない
	粗化アルミ箔	0.345	2.785	<31	100℃	しない
	粗化アルミ箔	1.370	10.112	<31	100℃	しない
実施例3	粗化銅箔	1.125	6.517	31	100℃	しない
	粗化アルミ箔	0.345	2.785	31	100℃	しない
	粗化アルミ箔	1.370	10.112	31	100℃	しない
実施例4	粗化アルミ箔	0.245	1.670	36	室温	しない
	電解ニッケル箔表面	0.333	1.925	36	室温	しない
	〃裏面	1.633	10.080	36	室温	しない
実施例5	硬質アルミ箔	0.158	0.725	36	室温	しない
比較例1	硬質アルミ箔	0.158	0.725	<31	室温	する
	圧延銅箔	0.072	0.907	<31	室温	する
比較例2	硬質アルミ箔	0.158	0.725	31	100℃	する
	圧延銅箔	0.072	0.907	31	100℃	する
比較例3	ニッケルメッキ銅箔	0.072	0.367	36	室温	する

[0045]

【発明の効果】本発明の電池は、軽量化および形状自由

度の拡大等の効果を損なうことなく、安定性、信頼性を高めることができる。